

不锈钢电化学诱导退火过程中的氢及其扩散系数测定

李志林 陈 涛 曾致攀

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 文中用排油集气法确定了 EIA 相变中氢扩散的存在, 用显微硬度分布法按一维非稳态扩散模型计算出在 80 ℃ 下的 EIA 处理中氢的扩散系数 $D = 0.43 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。该结果与理论推测的相符, 也与用其他方法测得的充氢的扩散系数一致, 表明该方法可以用于 EIA 处理的氢扩散系数测定。

关键词: 电化学诱导退火; 氢; 扩散系数; 显微硬度

中图分类号: TG111.6

2000 年 G. T. Burstein 等^[1]用正负交变的直流电脉冲处理含马氏体的亚稳奥氏体不锈钢, 发现表面的马氏体减少或消失, 并称该现象为电化学诱导退火 (electrochemically induced annealing, EIA)。马氏体在奥氏体不锈钢的优先腐蚀降低钢的耐腐蚀性^[2-3], 最近研究表明其 EIA 处理使其减少或消失可提高钢的耐腐蚀性^[4]。石油化工等行业的大型设备难于用加热退火的方法消除马氏体。EIA 不需高温加热, 其相变层仅局限于表面, 且处理后仍保持马氏体的高硬度, 因此对提高奥氏体不锈钢耐腐蚀性有重要意义。

对 EIA 动力学的研究是其应用的前提之一。Burstein 等提出^[1]: 在电脉冲的阴极部分氢进入金属产生明显的点阵应变, 导致微观结构的变化以及相变。在脉冲电势的阳极部分, 溶入金属基体的氢倾向于重新氧化并溶入电解液, 在钢中产生空位, 使金属表面发生松弛 (弛豫), 导致了所观察到的退火。按此假说氢是导致 EIA 的关键因素, 那么在 EIA 过程中氢扩散的动力学就控制了 EIA 相变的速度。

用滞后时间法、真空释放法、核反应法、内耗法、磁性弛豫法等虽可得到一定精度的氢扩散系数, 但都较复杂, 且结果分散性很大^[5-6]。Pravin Kumar 等用充氢后的显微硬度沿深度的分布代表氢浓度分布, 测定了钢中的氢的扩散系数^[7]。本文通过实验确定了 EIA 过程中氢的存在, 并用显微硬度分布法确定了 EIA 过程中氢的扩散系数。

1 试验方法

试验材料为 4 mm 厚的 304L 不锈钢板材, 其实际化学成分为 (质量分数 %): C 0.02, Cr 18.29, Ni 8.08, Mn 1.55, Si 0.32, S 0.005, P 0.031, Fe 71.2 和微量杂质。将钢板线切割成 10 mm × 10 mm 的试样。用砂纸从粗到细打磨六次, 获得一定量的形变马氏体。

用自制的直流脉冲发生器进行电化学诱导退火处理。以石墨棒为辅助电极, 试样为研究电极置于 (80 ± 1) ℃ 的 8 mol/L 亚硫酸钠试验溶液中。对试样进行阳极充电时槽压电位为 +1.2 V, 阴极充电时槽压电位为 -4.1 V, 相当于对试样表面施加的电压分别为 +0.51 V 和 -1.24 V (相对于饱和甘汞电极)。所用的脉冲宽度为阴极 280 s/阳极 60 s, 对试样进行 8 h 的电化学诱导退火处理。以铂电极为辅助电极, 试样为研究电极置于 (80 ± 1) ℃ 的 8 mol/L 亚硫酸钠试验溶液中对试样进行阴极充氢。采用的槽压电位为 -4.1 V, 相当于对试样表面施加的电压为 -1.24 V (相对于饱和甘汞电极), 充氢时间为 8 h。

电化学诱导退火处理后和阴极充氢后的试样在样品的侧面用 HXZ-1000 型数字显微硬度计沿厚度方向测量硬度, 以获得样品从表面至内部的硬度分布。垂直于样品表面测试表面硬度, 取 3 点测量的平均值为表面硬度。硬度测试的载荷为 0.98 N, 保载时间为 12 s。硬度测量后立即将试样放入倒置的集气漏斗中, 集气漏斗用经过预先加热脱气处理的硅油密封。将集气漏斗在 120 ℃ 加热 4 h 后炉冷, 然后测量用排油集气法收集到的试样中释放出的气体体积。

收稿日期: 2005-01-14

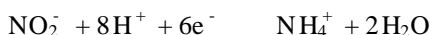
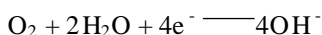
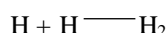
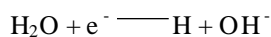
第一作者: 男, 1964 年生, 教授, 博士, 博士生导师

E-mail: zhilinlibj@sohu.com

2 电化学诱导退火中的氢及其扩散系数的计算

2.1 电化学诱导退火的充氢作用

将电化学诱导退火后的样品加热用排油集气法都收集到了气体, 气体量为 0.06 ~ 0.24 mL。在电化学诱导退火所用的亚硝酸钠溶液中只有 Na^+ , H^+ , NO_2^- , OH^- 离子, 在阴极过程中溶液中可能有如下反应^[8-9]



由此可知阴极过程中必然有原子态的氢产生并向钢中扩散。由于每个周期中阴极过程都比阳极过程时间长, 而且在本文的电化学诱导退火处理条件下, 阳极过程在 5 s 内就已充分极化, 电流密度降至 10 A/m^2 以下, 每个周期的阳极过程即使有氢从钢中的溶出, 其有效作用时间也很短, 在同样的扩散条件下阴极过程中产生的氢不可能全部在阳极过程中扩散出来, 因此造成了整个电化学诱导退火处理过程中所探测到的氢在钢中的积聚。这一实验结果部分证实了 Burstein 等关于电化学诱导退火是由于氢的作用的假设。

2.2 氢扩散的系数的计算

图 1 是实验测得的电化学诱导处理后从样品表面到内部的维氏硬度分布曲线。可见处理后表面到

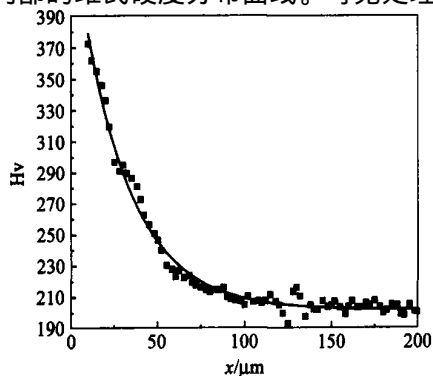


图 1 电化学诱导退火处理后 304L 不锈钢从表面到内部的硬度分布

Fig. 1 Hardness distribution of 304 L stainless steel from surface to interior after electrochemically induced annealing

内部有非常明显的硬度变化。深度超过约 $100 \mu\text{m}$ 后硬度几乎不再降低。用最小二乘法对图 1 中的实验点进行回归, 得到的硬度-层深关系的解析式为

$$\text{Hv}(x) = 201.6 + 251.9 \times \exp\left(\frac{-x}{28.4}\right) \quad (1)$$

其中 $\text{Hv}(x)$ 是扩散层在距表面 $x \mu\text{m}$ 处的硬度。(1) 式即图 1 中的实线。

由于固溶强化作用氢从表面渗入会引起从表面到内部硬度的变化, Pravin Kumar 等假设氢浓度的增加与硬度的增加成比例^[7], 即

$$\frac{c - c_b}{c_s - c_b} = \frac{\text{Hv} - \text{Hv}_b}{\text{Hv}_s - \text{Hv}_b} \quad (2)$$

其中 c_s , c_b , c 分别表示表面、基底和扩散层任意一点的氢浓度, Hv_s , Hv_b , Hv 分别表示表面、基底和扩散层任意一点的维氏硬度。

由图 1 可见扩散层有较大的硬度梯度, 可视为有较大的浓度梯度。而且在距表面无穷远处的基底硬度几乎不再变化, 可视为 $c_b = 0$ 。这些都是表面到内部的一维非稳态扩散的特征。假定在所用的实验条件(一定的阴极电势、温度)下水电解出的氢可维持钢表面氢浓度 c_s 不变, 则该扩散的初始条件为: $t = 0 \text{ s}$ 时, $x = 0 \text{ m}$, $c = 0 \text{ mol/m}^3$ 。边界条件为 $t > 0 \text{ s}$ 时, $x > 0 \text{ m}$, $c = 0 \text{ mol/m}^3$; $x = 0 \text{ m}$, $c = c_s$ 。此时扩散第二方程的误差函数解为^[10]

$$c = c_s \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (3)$$

其中 D 为扩散系数, t 为扩散时间, x 为到表面的距离。当时间 t 一定时, 取任意两点的 c 和 x 就可以解出表面氢浓度 c_s 和扩散系数 D 。然而从实验上难于测定任何一点的氢浓度 c 和表面氢浓度 c_s , 因此下面用硬度分布间接解出 D 。

由于 $c_b = 0$, 结合 (2) 式和 (3) 式有

$$\frac{\text{Hv} - \text{Hv}_b}{\text{Hv}_s - \text{Hv}_b} = \frac{c}{c_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4)$$

基体硬度 Hv_b 为硬度基本不随扩散深度改变时的硬度, 本文用 $x = 200 \mu\text{m}$ 处的硬度代表, 由 (1) 式求出; 扩散层给定点 x 的 Hv 都可由 (1) 式求出, 则 (4) 式中仅有 Hv_s 和 D 是未知数。由 (1) 式求出扩散层任意两点 x_1 , x_2 对应的 Hv_1 , Hv_2 , 则有

$$\frac{\text{Hv}_1 - \text{Hv}_b}{\text{Hv}_2 - \text{Hv}_b} = \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x_1}{2\sqrt{Dt}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x_2}{2\sqrt{Dt}}\right)} \quad (5)$$

可解出 D , 其中误差函数 $\operatorname{erf}(\)$ 值可参见文献^[11]。

将 D 代回(4)式即可求出表面硬度 H_{V_s} 。应该说明的是,按照(3)式用扩散层任意两点解出的 D 值都是相同的。由(5)式解得的 D 值是与 x_1, x_2 对应的

H_{V_1}, H_{V_2} 有关的。本文取 3 对点用(1)式求出硬度,代入 $t = 8 \text{ h}$,解出的扩散系数和表面硬度如表 1 所示。

表 1 80 时 304L 不锈钢中氢的扩散系数和表面硬度

Table 1 Hydrogen diffusion coefficient and surface hardness of 304L stainless steel at 80

处理状态	序号	测量点到表面的距离 $x_1, x_2/\mu\text{m}$	H_{V_1}, H_{V_2}	扩散系数 $\times 10^{-13}$ $/(\text{m}^2\text{s}^{-1})$	H_{V_s}	
					计算值	实测值
电化学诱导退火 $H_{V_b} = 201.8$	1	20, 60	326.3, 232.9	0.32	396.1	
	2	40, 100	263.3, 209.1	0.46	379.0	
	3	50, 110	245.0, 206.9	0.50	376.4	
	平均			0.43	383.8	403.6
阴极充氢 $H_{V_b} = 202.6$	1	20, 60	273.8, 232.7	0.61	299.6	
	2	40, 100	249.1, 214.8	0.83	294.2	
	3	50, 110	240.1, 212.2	0.86	294.2	
	平均			0.77	296.0	307.8

图 2 是实验测得的阴极充氢处理后 304L 不锈钢从表面到内部的硬度分布。同样用最小二乘法对图 2 中的实验点进行回归,得到的硬度-层深关系的解析式为

$$H_V(x) = 200.8 + 110.3 \times \exp\left(-\frac{x}{48.4}\right) \quad (6)$$

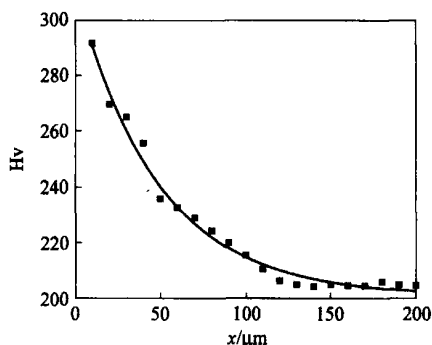


图 2 阴极充氢处理后 304L 不锈钢从表面到内部的硬度分布

Fig. 2 Hardness distribution of 304L stainless steel from surface to interior after cathode hydrogen charging

同样按上述方法计算出其扩散系数和表面硬度,如表 1 所示。

2.3 计算方法可靠性讨论

从前面的分析可知,电化学诱导退火时在脉冲电势的阳极过程中,部分溶入不锈钢的氢有可能向外逆扩散,部分抵消在阴极脉冲时氢向不锈钢内部的扩散。所以按表面到内部的一维非稳态扩散模型的误差函数解(3)式求出的扩散系数实际上是正逆

扩散的总效果。而 Pravin Kumar 等的显微硬度分布法是基于(3)式的单向一维扩散的,用此方法处理电化学诱导退火中扩散的系数误差尚待考察。

从表 1 的试验结果看,在同样的温度、阴极电势、介质和总时间等条件下,求出的电化学诱导退火处理和阴极充氢的扩散系数处于同一数量级,且前者与后者的比为 $0.43 \text{ m}^2\text{s}^{-1}/0.77 \text{ m}^2\text{s}^{-1} = 0.56$ 。如果认为阳极过程是扩散停止,则可粗略地按阴极时间和总时间的比 $280 \text{ s}/(280 \text{ s} + 60 \text{ s}) = 0.82$ 推测电化学诱导退火与阴极充氢的扩散系数的比。考虑到阳极过程不只是扩散停止,还有逆扩散过程,则这一比值降低到 0.56 则正说明计算结果与理论相符。

Louthan 等在 130 ~ 410 试验得到氢在 304L 不锈钢中的扩散常数 $D_0 = 4.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 扩散激活能 $Q = 53.76 \text{ kJ/mol}^{[11]}$, 将该值代入 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 可得到 80 时 $D = 5.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, R 是气体常数, T 是温度。Perng 在 100 ~ 350 试验得到氢在 304 不锈钢中的 $D_0 = 7.69 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $Q = 53.30 \text{ kJ/mol}^{[12]}$, 则可得到 80 时 $D = 9.96 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 。本文的计算结果与上述结果符合得很好。由表 1 还可见,实际测量的电化学诱导退火和阴极充氢试样的表面硬度的计算值都与实测值符合得很好。这也说明了用显微硬度分布法计算结果的可靠性。

综上,本文的扩散系数计算结果不仅与理论推测相符,而且与前人用其他方法的测定结果一致,因

此可用显微硬度分布法测定电化学诱导退火处理过程中的扩散系数。从本文的扩散系数可推测电化学诱导退火的相变动力学,作为制定电化学诱导退火处理工艺的参考。

3 结论

1) 电化学诱导退火过程中,在阴极过程产生氢并向钢中扩散,这些氢不能在阳极过程完全溶解,而是在钢中积聚并向钢内部扩散。

2) 电化学诱导退火处理过程中,氢在不锈钢表面区域的存在使得基体的硬度增加。不锈钢电化学诱导退火过程中的扩散系数可用退火后表面显微硬度分布来计算。

3) 80 ℃下电化学诱导退火过程中氢在 304L 不锈钢中的扩散系数为 $0.43 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 阴极充氢过程中的扩散系数为 $0.77 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Burstein G T, Hutchings I M, Sasaki K. Electrochemically induced annealing of stainless-steel surfaces[J]. Nature, 2000, 407:885 - 887
- [2] Kamide Hidehiko. Effect of carbon content on dissolution rate of α -prime martensity and 304 stainless steel in a H_2SO_4 -NaCl solution[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1994, 58(12):414 - 419
- [3] 方智,吴荫顺. 形变诱发马氏体相变对 304 不锈钢在活化状态下的电化学行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,1997, 9(1):75 - 78
- [4] 李志林,齐军彩,任清钺. 电脉冲对不锈钢形变马氏体及其耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2004, 24(6):372 - 375
- [5] Volkl J, Alefeed G. Hydrogen in metal [J]. Topics in Applied Physics, 1978, 28:321
- [6] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 北京:冶金工业出版社,1988,73 - 81
- [7] Pravin Kumar, Balasubramaniam R. Determination of hydrogen diffusivity in austenitic stainless steels by subscale microhardness profiling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 255:130 - 134
- [8] 杨德钧,沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.60
- [9] 郭稚弧. 缓蚀剂及其应用[M]. 武汉:华中工学院出版社,1987.92 - 93
- [10] 胡赓祥,蔡 . 材料科学基础[M]. 上海:上海交通大学出版社,2000, 121 - 124
- [11] Louthan M R, Derrick R G. Hydrogen transport in austenite stainless steel [J]. Corrosion Sci, 1975, 15: 565
- [12] Perng T P, Altstetter C J. Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels[J]. Acta Metall, 1986, 34:1771 - 1781

Hydrogen and its diffusion coefficient in stainless steels during electrochemically induced annealing

LI Zhi-lin CHEN Tao ZENG Zhi-hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this article, the existence of hydrogen diffusion was verified with a method of gas eliminating oil. With a microhardness distribution method, according to an one dimension unsteady diffusion model, the diffusion coefficient of hydrogen during EIA treatment was calculated, $D = 0.43 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 80 ℃. The result was not only in accord with the theoretical deduction, but also in accord with the diffusion coefficient measurement obtained with other methods. Therefore the method could be used to test the hydrogen diffusion coefficient in EIA treatment.

Key words: electrochemically induced annealing; hydrogen; diffusion coefficient; micro-hardness

(责任编辑 朱晓群)